

На правах рукописи

ПАНЬКОВ Иван Александрович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛИГАТУРЫ Al-Nb-Si ДУПЛЕКС-ПРОЦЕССОМ**

Специальность: 05.16.02 – металлургия черных, цветных и
редких металлов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург- 2010

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» и в Институте металлургии Уральского отделения РАН.

Научный руководитель: доктор технических наук,
Чумарев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Жучков Владимир Иванович

кандидат технических наук,
Мальцев Юрий Борисович

Ведущая организация: ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»,
г. Верхняя Салда

Защита состоится 24 декабря 2010г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», в зале Учёного совета (ауд..I) по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим отправить по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», учёному секретарю совета Д 212.285.05, факс (343) 374-38-84.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрФУ.

Автореферат разослан 23 ноября 2010г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

С.В.Карелов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Предприятия аэрокосмической отрасли, судостроения, атомной энергетики постоянно повышают требования к качеству конструкционных титановых сплавов. Соответственно растут требования к качеству лигатур редких тугоплавких металлов, в том числе лигатуре Al-Nb-Si (АНК), используемой при производстве титановых сплавов, предназначенных для применения в двигателях самолетов, конструкциях глубоководных подводных лодок и др.

Лигатуру АНК получают методом внепечного алюминотермического восстановления оксидов Nb_2O_5 и SiO_2 . Процесс алюминотермической плавки ведут в массивной медной неохлаждаемой изложнице. Существенным недостатком этого процесса является быстрая кристаллизация продуктов плавки. Образующаяся при этом усадочная раковина в слитке, как правило, загрязнена оксидными включениями. На стадии зачистки слитков, а также при дроблении и последующем грохочении лигатур образуются значительные количества отходов, состоящих из мелкой крошки лигатур, шлака, в том числе гарнисажного. Возврат отходов в шихту внепечной плавки может привести к снижению качества лигатуры АНК, поскольку при этом не гарантируются однородность химического состава и отсутствие тугоплавких металлических и оксидных включений. Индукционный переплав отходов лигатур позволяет рафинировать металл от оксидных неметаллических включений, представленных главным образом оксидом алюминия, формировать однородный состав слитка.

Создание технологии дуплекс-процесса, включающего внепечную алюмино-кальцийтермическую выплавку лигатуры АНК из шихт, не содержащих оборотные материалы и автономный вакуум-индукционный их переплав с получением кондиционной лигатуры, потребовало изучения отдельных взаимодействий протекающих при выплавке лигатуры АНК, и испытаний технологии получения бездефектной лигатуры АНК на лабораторном и промышленном оборудовании.

Цели и задачи диссертации.

Основными целями исследований были:

- изучение процессов фазообразования и выявление причин возникновения тугоплавких фаз в лигатуре АНК при её внепечной алюминотермической выплавке;
- исследование качества металла, полученного при индукционном переплаве отходов лигатуры АНК и нахождение оптимальных условий процесса;
- разработку технологической схемы получения лигатуры АНК дуплекс-процессом и её аппаратного оформления;

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Исследовано влияние на качество лигатуры АНК условий кристаллизации сплава.
2. Выявлены причины образования тугоплавких соединений при введении в шихту оборотных материалов.
3. Оценена химическая и термическая стойкость различных огнеупорных материалов при взаимодействии их с расплавом лигатуры АНК.
4. Определены технологические возможности автономной переработки в индукционных печах отходов, образующихся при зачистке слитков лигатуры АНК.

Научная новизна работы заключается в следующем. В работе впервые:

- изучено влияние на качество лигатуры АНК замещения алюминия кальцием в шихте её внепечной выплавки;
- выполнен термодинамический анализ взаимодействия алюминидов $NbAl_3$ и Nb_2Al с пентаоксидом ниобия (Nb_2O_5) и экспериментально исследовано фазообразование при взаимодействии $NbAl_3$, Nb_2Al и лигатуры АНК с пентаоксидом ниобия;

На защиту выносятся результаты:

- изучения влияния на качество лигатуры АНК частичного замещения алюминия кальцием в шихте её выплавки;

- исследований фазообразования при взаимодействии алюминидов $NbAl_3$ и Nb_2Al с Nb_2O_5 ;
- разработки и испытаний технологии получения лигатуры АНК дуплекс-процессом.

Практическая значимость работы:

- разработана технология дуплекс-процесса, предусматривающая вывод из шихты внепечной выплавки лигатуры АНК «оборотных» материалов (отходов) и автономную переработку их индукционным переплавом с получением при этом кондиционной продукции;
- создана на ОАО «Уралпредмет» технологическая схема и отработано её аппаратное оформление по получению лигатуры АНК дуплекс-процессом.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации были доложены и обсуждены на 7-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (Харьков, 2006), 9-ом Международном конгрессе «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (Харьков, 2008), Научно-практической конференции молодых специалистов (Верхняя Пышма, 2008), 4-th International conference on Diffusion in solids and liquids (Barcelona, 2008), Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2008).

Публикации.

Основное содержание диссертации опубликовано в 7 статьях, из которых 2 в научных журналах, входящих в Перечень ВАК, и 5 - в сборниках трудов и тезисов докладов конференций.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников, включающего 94 наименования. Работа изложена на 120 страницах, содержит 37 рисунков и 24 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность тематики, формулируются основные цели и задачи работы. Кроме того, отмечены научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения

выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и описана структура диссертации.

В первой главе обоснована актуальность исследования, приведен обзор научно-технической литературы, касающейся областей применения титановых сплавов легированных ниобием, а также дано описание основных требований предъявляемых к ниобиевым лигатурам.

В титановых сплавах ниобий служит изоморфным β – стабилизатором и используется для легирования наиболее жаропрочных псевдо- α -сплавов (сплав ВТ-18 и его модификации). Основное назначение добавки ниобия в этих сплавах – легирование α -фазы с целью повышения её прочности и жаростойкости. Основными областями потребления ниобийсодержащих титановых сплавов являются авиационно-космическая и судостроительная отрасли.

В России сегодня около 60% титановых сплавов потребляют авиация и космонавтика, 10% - неавиационные области ВПК, 30% - энергетика, химическое машиностроение, медицина. Среди них жаропрочный ниобийсодержащий сплав ВТ-18у применяемый в судостроении и авиастроении для изготовления дисков и лопаток двигателей, работающих при температурах 550-600⁰С. Зарубежные псевдо- α -сплавы этого класса применяются лишь ограниченно в интервале температур 450-500⁰С.

Ниобий, как и другие редкие тугоплавкие металлы, вводят в титан в виде лигатур. Основные требования, предъявляемые к лигатурам, применяемым для легирования титановых сплавов, следующие:

- минимальное содержание вредных примесей;
- равномерный химический состав по всему объему лигатуры;
- близость температур травления и плотностей лигатуры и выплавляемого титанового сплава.

Эти требования вызваны необходимостью равномерного распределения легирующего элемента по объему титанового сплава, снижения угара и сокращения времени растворения лигатуры в металлической ванне. Марки и химический состав ниобиевых лигатур, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Марки и химический состав лигатур, содержащих ниобий

Марка	Массовая доля компонентов, не более %							
	Nb	Si	Al	Mo	Ti	Fe	Ta	C
АНК	65-75	0,1 -0,5	Ост.	0,1	-	0,4	0,2	0,05
NbAl-1	58-62	0,1	38-42	0,01	-	0,2	0,2	0,02
NbAl-2	65-75	0,1	25-35	0,1	-	0,4	0,2	0,05
АМНТУ	14-20	0,7	Ост.	30-40	15-25	0,7	-	2-4

Дефектность лигатур вызвана в основном наличием в них неметаллических и тугоплавких металлических фаз, представленных элементными металлами (например, Nb), нитридами и карбидами (в лигатурах, где они не желательны). Тугоплавкие фазы трудно растворяются в титане при вакуум-дуговой выплавке титановых сплавов и в виде включений могут оказаться в изделиях ответственного назначения.

Опираясь на отечественный и зарубежный опыт рафинирования металлов и сплавов, к разработке была принята технология дуплекс-процесса, при котором некондиционная лигатура и отходы, образующиеся на стадии зачистки слитков АНК, должны перерабатываться отдельным переплавом.

Во второй главе рассмотрены основные положения теории внепечной выплавки лигатур. Описана технология внепечной выплавки лигатуры АНК, которая включает следующие операции: подготовку исходных шихтовых материалов к плавке, включая прокалку их в электропечах сопротивления, измельчение и просев; взвешивание исходных компонентов шихты; перемешивание шихты в биконических смесителях, восстановительную плавку; отделение металла от шлака; зачистку слитков лигатур; дробление слитков, грохочение; контроль, формирование партий лигатур и их упаковка.

Известно, что с целью повышения термичности шихты часть алюминия можно заменять металлическим кальцием, который задают в шихту в виде гранул из расчёта замены 1 кг алюминия на 2 кг кальция. Однако, при восстановлении Nb_2O_5 алюминием первичными фазами являются интерметаллиды $NbAl_3$ и Nb_2Al , а при восстановлении кальцием – металлический ниобий, присутствие которого не допустимо в лигатурах. Поэтому, необходимо было выявить влияние добавок в шихту металлического

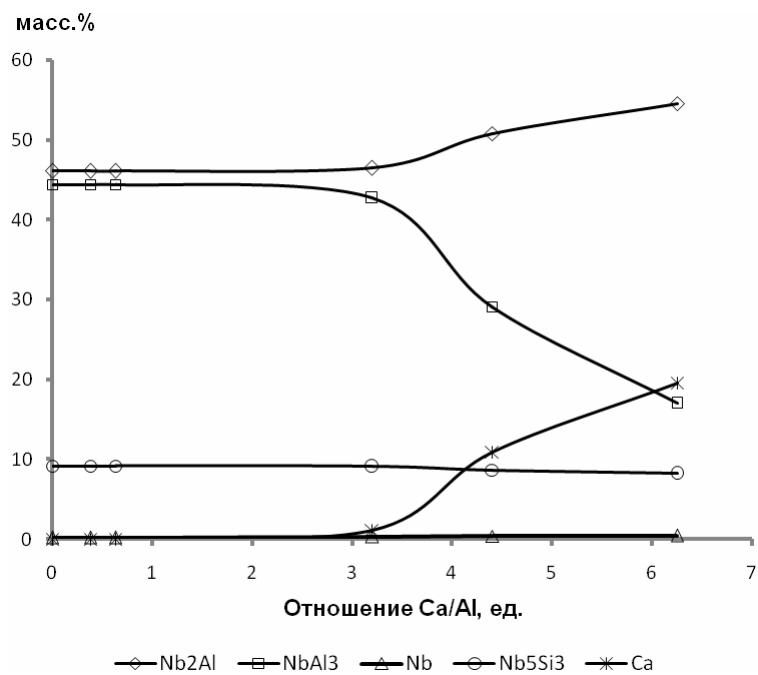
кальция на качество лигатуры. Характер и степень влияния частичной замены в шихте алюминия эквивалентным количеством кальция оценили методом полного термодинамического анализа. В базе данных программы HSC Chemistry (Аутокумпу, Финляндия), нет сведений о термодинамических величинах алюминидов ниобия. Сведения о термодинамических характеристиках алюминидов $NbAl_3$, Nb_2Al и Nb_3Al были заимствованы из работ академика Ватолина Н.А. и его сотрудников^{х)}.

Согласно термодинамической модели (рис. 1), при плавлении алюминотермической шихты без кальция образование газообразных продуктов возможно при температурах выше $1300^{\circ}C$. Состав шлака при этом практически не изменяется. Основная фаза – оксид алюминия (87-88 масс. %). Ожидаемые потери ниобия со шлаком в виде NbO становятся заметными при температурах выше $1000^{\circ}C$ и не превышают 1 % (при $2000^{\circ}C$).

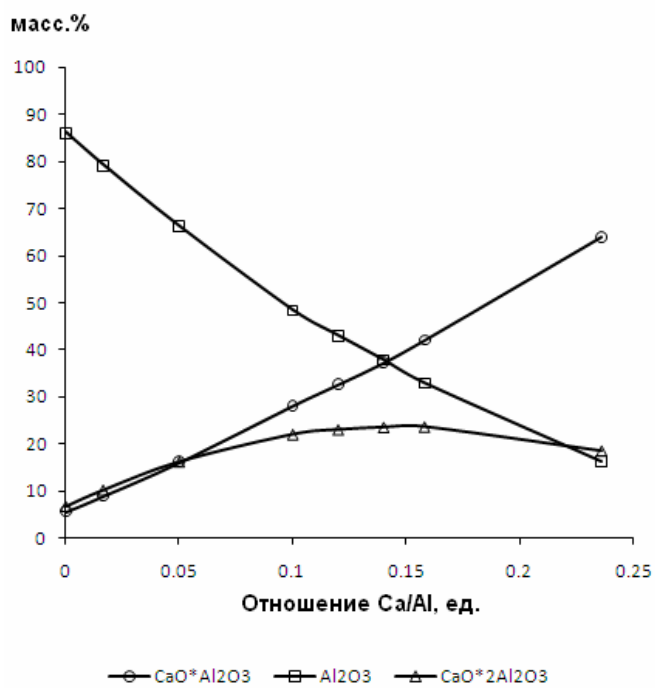
Лигатура, охлажденная до комнатной температуры, состоит на 90,8 % из алюминидов ниобия (Nb_2Al и $NbAl_3$) и Nb_5Si_3 . Согласно термодинамической модели лигатура алюминотермической выплавки должна иметь следующий элементный состав, % масс.: 71,75 Nb, 0,044 Ta, 26,71 Al, 1,4 Si, 0,06 Fe, 0,006 Mn.

При эквивалентной замене части алюминия металлическим кальцием (1 моль Al на 1,5 моля Ca) в интервале отношений Ca/Al от 0,05 до 3,0 ед. составы газовой фазы и сплава существенно не меняются. При этом в шлаке равновесное содержание $CaO \cdot Al_2O_3$ возрастает пропорционально убыли оксида алюминия (рис. 1б). Дальнейшее увеличение доли кальция в шихте ведет к появлению в лигатурном сплаве избытка этого металла и возрастанию доли более тугоплавкого алюминида Nb_2Al . Содержание в сплаве металлического ниобия изменяется незначительно - от 0,2 до 0,46% в интервале отношений Ca/Al 0,05 - 6,0 ед.

х) [Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости проведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Изд. УрО РАН, Екатеринбург, 1997. – 230с.].



а



б

а - сплав; б- шлак

Рисунок 1 - Зависимость равновесного состава продуктов плавки, охлажденных до 25°C, от отношения Ca/Al в шихте

Следует отметить, что согласно расчетам теплового баланса процесса алюмино-кальцийтермической плавки лигатуры Al-Nb-Si и температур продуктов взаимодействия в условиях равновесия без учета теплотерь (T_0), зависимость термичности шихты с введением кальция наиболее выражена при отношении Ca/Al до 0,5ед. (рис.2).

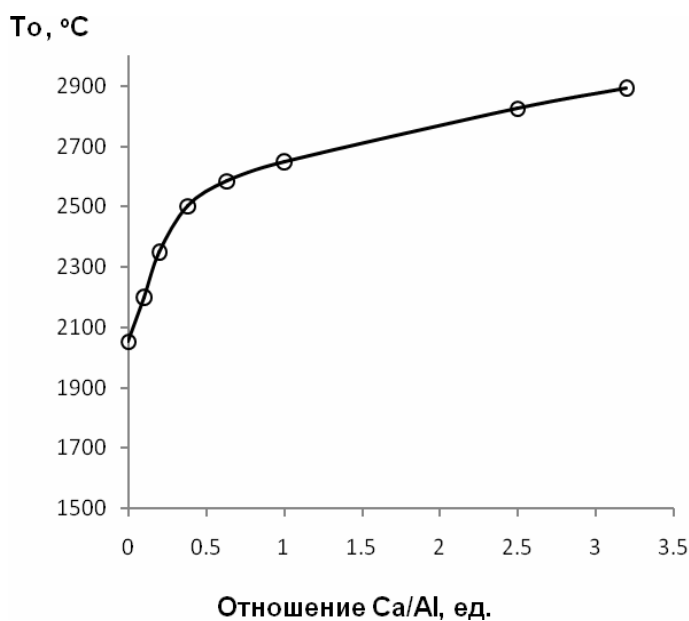


Рисунок 2 - Расчетная зависимость температуры алюмино-кальцийтермической плавки от отношения Ca/Al в шихте

В соответствии с результатами термодинамического анализа, замещение алюминия кальцием в стехиометрических количествах не может быть причиной появления тугоплавких включений в лигатурных сплавах, но заметно повышает эффективность процесса за счет увеличения термичности шихты.

Влияние замещения в шихте алюминия кальцием на фазовый состав лигатуры АНК изучали путём сравнительного анализа (химического, рентгенографического и микрорентгеноспектрального) слитков лигатуры АНК, выплавленных алюминотермическим (слиток 1) и комбинированным алюмино-кальцийтермическим (слиток 2 и 3) способами. Выплавка образцов лигатуры проведена в заводских условиях на ОАО «Уралредмет».

Кальций был введен в шихту плавки в виде стружки (слиток 3) или гранул (слиток 2), соотношение алюминий : кальций в шихтах было одинаковым 10 : 1. Т.е. было отслежено также влияние крупности металлического кальция, вводимого в шихту. Сопоставление результатов химического и рентгенофазового анализов от трех слитков (табл. 3) позволяет утверждать, что:

- замена в шихте части алюминия на металлический кальций не оказала влияния на химический и фазовый состав лигатуры АНК;

- замена стружки металлического кальция на гранулированный металлический кальций не повлияла на химический и фазовый состав металла.

Таблица 3 - Химический состав лигатуры АНК, выплавленной алюминотермическим и алюмино-кальцийтермическим методом

Определяемый элемент	Содержание в лигатуре АНК (% масс.), выплавленной		
	алюминотермическим методом (слиток 1)	с введением кальция в виде	
		гранул (слиток 2)	стружки (слиток 3)
Al	27,0	28,1	29,2
Nb	72,2	71,3	70,2
Si	0,17	0,18	0,18
P	0,01	0,01	0,043
Fe	0,14	0,19	0,28
Cu	0,22	0,018	0,017
Cr	0,01	0,01	0,04
Zr	0,01	0,01	0,01
Ta	0,01	0,01	0,044
Mo	0,01	0,01	0,01
W	0,01	0,01	0,01
C	0,019	0,011	0,028
S	0,005	0,005	0,005
N	0,01	0,01	0,01
O	0,032	0,033	0,037

Слитки лигатуры АНК, выплавленные из шихт, содержащих кальций, не только идентичны по химическому и фазовому составу, но и характеризуются практически одинаковой микроструктурой и составом фаз (табл. 4).

Таблица 4 - Результаты количественного определения состава фаз образцов лигатуры АНК, выплавленных алюминотермическим и комбинированным способами

Фаза	Содержание элементов, %					
	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Nb
Слиток 3						
NbAl ₃	42,8	-	0,2	0,2	0,1	56,6
Nb ₂ Al	16,8	0,1	0,12	0,25	0,2	82,4
Слиток 1						
NbAl ₃	43,1	-	0,2	-	0,1	56,7
Nb ₂ Al	16,7	0,1	0,1	0,15	0,5	82,4

Результаты измерения температуры плавления и плотности лигатуры, выплавленной из шихты, в которой восстановитель-алюминий был замещен частично металлическим кальцием, приведены в таблице 5. Как видно, замещение алюминия кальцием не влияет на физические характеристики лигатуры АНК. Результаты измерения температуры плавления и изучения фазового состава лигатуры АНК находятся в согласии с известными данными о диаграмме состояния системы Nb-Al. Основные фазы лигатуры АНК – алюминиды ниобия NbAl₃ и Nb₂Al. Их соотношение в составе лигатуры близко к 1,0. Пикнометрическая плотность лигатуры находится в пределах 5,3-5,6 г/см³. Микроструктура всех образцов представлена эвтектикой NbAl₃ + Nb₂Al различной дисперсности и избыточной фазой NbAl₃ в виде дендритов. Как правило, вокруг мелкодисперсной эвтектики выделяется более крупная эвтектика, около которой находится избыточная фаза. Дисперсность дендритной фазы не зависит от вида (стружка, гранулы) металлического кальция.

Таблица 5 - Фазовый состав и температура плавления лигатуры АНК

Лигатура	Содержание, % масс.		Фазовый состав	Т _{пл.} , °C
	Nb	Al		
АНК	71,3	28,1	NbAl ₃ ; Nb ₂ Al	1600 ±20

Количественный микрорентгеноспектральный анализ избыточной фазы NbAl_3 в виде дендритов показал, что содержание ниобия в ней (вне зависимости от крупности введенного в шихту металлического кальция) превышает стехиометрический состав на 3-16 абс.%. Напротив, в фазе Nb_2Al наблюдается недостаток до 5% ниобия. Таким образом, фаза Nb_2Al не стехиометрична и поэтому может быть идентифицирована как твердый раствор. В исследованных образцах не обнаружено признаков тугоплавких фаз – ниобия или интерметаллида Nb_3Al .

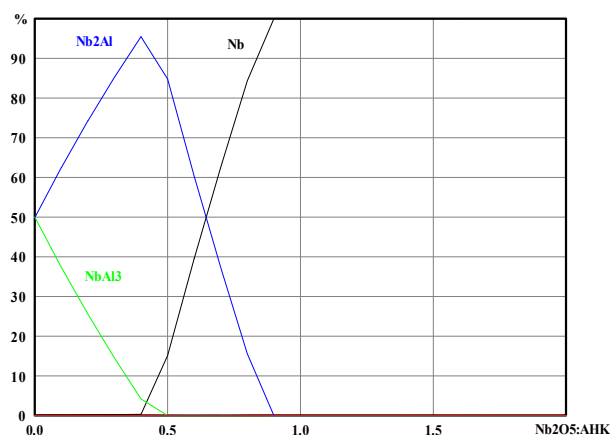
Нечувствительность фазового состава и микроструктуры лигатуры АНК, выплавленной при частичной замене порошка алюминия АПЖ на металлический кальций в виде стружки или гранул обусловлена, по-видимому, тем, что в реакции восстановления Nb_2O_5 участвует не металлический, а газообразный кальций. При верхнем запале в зоне горения и плавления шихты газообразный кальций заперт жидкими продуктами (преимущественно шлак), которые движутся вслед за фронтом горения. Изложенное подтверждается тем, что степень использования кальция при верхнем запале шихты близка к 100%, а при нижнем значительно меньше.

При высоких скоростях кристаллизации расплава неблагоприятны условия растворения тугоплавких фаз и усреднения состава слитка. Поэтому при замене в шихте части алюминия на кальций необходим особо тщательный контроль за качеством перемешивания компонентов шихты.

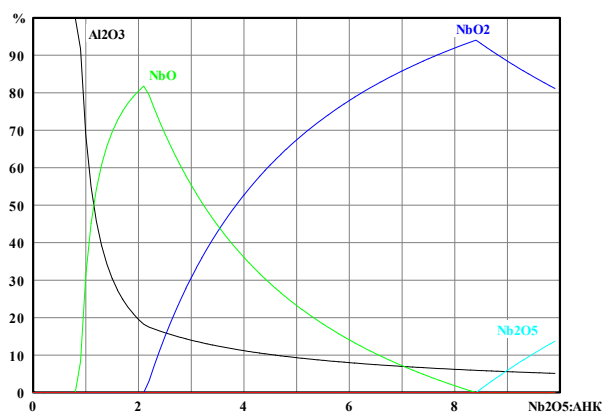
Третья глава посвящена изучению причин образования тугоплавких включений при внепечной выплавке лигатуры АНК.

В результате экспериментов по замещению в шихте выплавки АНК алюминия металлическим кальцием не выявлено влияния этого фактора на фазовый состав лигатуры. Вероятно, что источником возникновения тугоплавких включений могут быть другие процессы, протекающие при внепечной выплавке лигатуры. Например, это фазообразование при высокотемпературном взаимодействии в шихте между пентаоксидом ниобия и некондиционной лигатурой (отходами), возвращаемой в плавку, а также процессы, сопровождающие кристаллизацию лигатуры.

Процессы фазообразования при взаимодействии пентаоксида ниобия с лигатурой АНК вначале моделировали на программном комплексе HSC Chemistry и затем экспериментально изучали методом рентгеновского анализа продуктов нагревания брикетированных шихт, приготовленных смешиванием компонентов крупностью менее 0,1 мм. Нагревание шихт вели со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Для нагрева шихт до 1000°С использовали герметичный кварцевый реактор, встроенный в печь ПВК-1,4-17. Нагрев до температур выше 1000°С вели в печи СШВЛ-0,62/12-М2. В согласии с результатами термодинамического моделирования уже при низких температурах нагревания смеси Nb_2O_5 + АНК наблюдали окисление компонентов лигатуры пентаоксидом ниобия и появление на дифрактограммах рефлексов новых фаз (рис.3). Судя по результатам, приведенным в табл. 6, взаимодействие Nb_2O_5 с фазовыми составляющими лигатуры (NbAl_3 и Nb_2Al) сопровождается образованием оксидов ниобия NbO , NbO_2 и металлического ниобия. Интерметаллид Nb_3Al в продуктах не обнаружен. Величины интенсивностей характерных рефлексов фаз на рентгенограммах продуктов взаимодействия АНК с Nb_2O_5 отражают их количественное содержание. Поэтому по изменению интенсивностей продуктов взаимодействия АНК с Nb_2O_5 судили о влиянии на процесс основных параметров – температуры и состава шихты. Сравнительную оценку изменения концентрации металлического ниобия провели по характеристическому рефлексу $d/n = 2,33 \text{ \AA}$. Установлено, что чем меньше соотношение в шихте Nb_2O_5 : АНК, тем при прочих равных условиях выше содержание металлического ниобия в продуктах взаимодействия (рис. 4). При соотношении в шихте Nb_2O_5 : АНК = 1 : 1 основной фазой в продуктах взаимодействия является металлический ниобий, при Nb_2O_5 : АНК = 2 : 1 – оксид NbO , а при Nb_2O_5 : АНК = 3 : 1 – диоксид ниобия (NbO_2). Однако во всех случаях в продуктах взаимодействия лигатуры АНК с пентаоксидом ниобия присутствует металлический ниобий.



а) – металлическая фаза



б) – оксидная фаза

Рисунок 3 - Равновесный состав продуктов взаимодействия алюминидов ниобия



Этот результат указал на то, что в реальных условиях плавки шихт, в составе которых содержатся «оборотные» материалы (крошка от зачистки слитков или некондиционная продукция), возможно появление в лигатуре локальных областей, обогащенных металлическим ниобием. В условиях скоротечности процесса проплавления шихты металлический ниобий, являющийся продуктом взаимодействия оборотной лигатуры с Nb_2O_5 , может не полностью растворяться в расплаве $\text{NbAl}_3\text{-Nb}_2\text{Al}$, образуя при восстановлении Nb_2O_5 алюминием. Результаты изучения взаимодействия NbAl_3 с Nb_2O_5 позволили сделать вывод о необходимости исключения оборотных материалов из шихты выплавки лигатуры АНК.

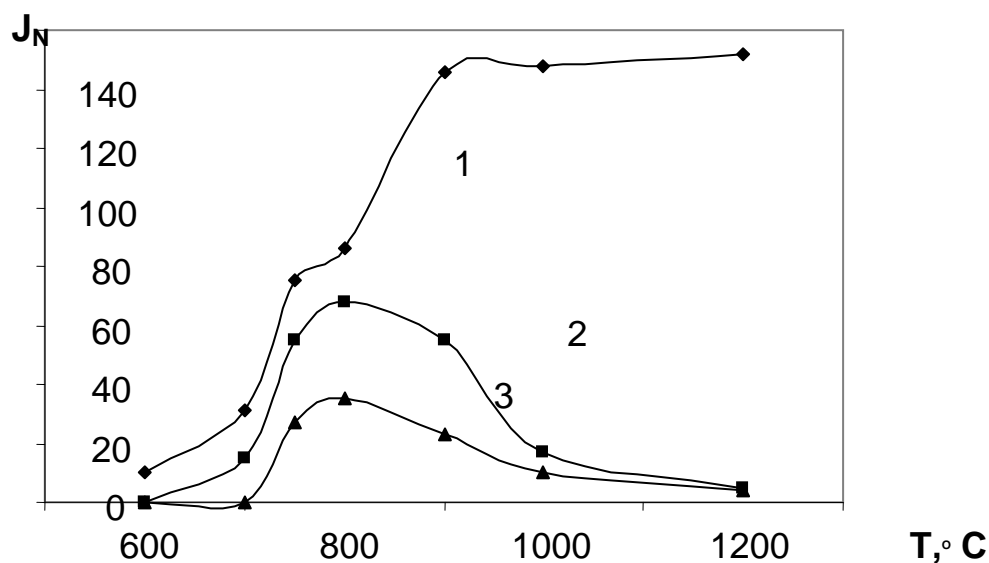


Рисунок 4 - Влияние температуры на интенсивность дифракционного максимума ниобия на рентгенограммах продуктов нагревания шихт Nb_2O_5 + АНК: 1-3 – соотношение Nb_2O_5 /АНК 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1 соответственно

При изучении влияния условий кристаллизации на фазовый состав лигатуры был проведён рентгенофазовый, металлографический и микрорентгеноспектральный анализ образцов лигатуры АНК с боковой поверхности и осевой части слитка. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что условия охлаждения расплава не влияют на фазовый состав лигатуры. Быстроохлажденные образцы с периферии слитка и кристаллизованные при более низких скоростях (верх оксимальной части) состоят только из двух фаз

Таблица 6 – Фазовый состав продуктов взаимодействия лигатуры АНК с пентаоксидом ниобия.

Соотношение Nb_2O_5 : АНК	Температура, °C	Идентифицированные ниобийсодержащие фазы
1 : 1	700	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$
	800	$\text{NbO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$
	850	$\text{NbO}_2 + \text{Nb} + \text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$
	900	$\text{Nb} + \text{NbO}_2 + \text{NbO}$
	1000	$\text{Nb} + \text{NbO}_2 + \text{NbO}$
	1100	$\text{Nb} + \text{NbO}_2 + \text{NbO}$
	1300	$\text{Nb} + \text{NbO}$

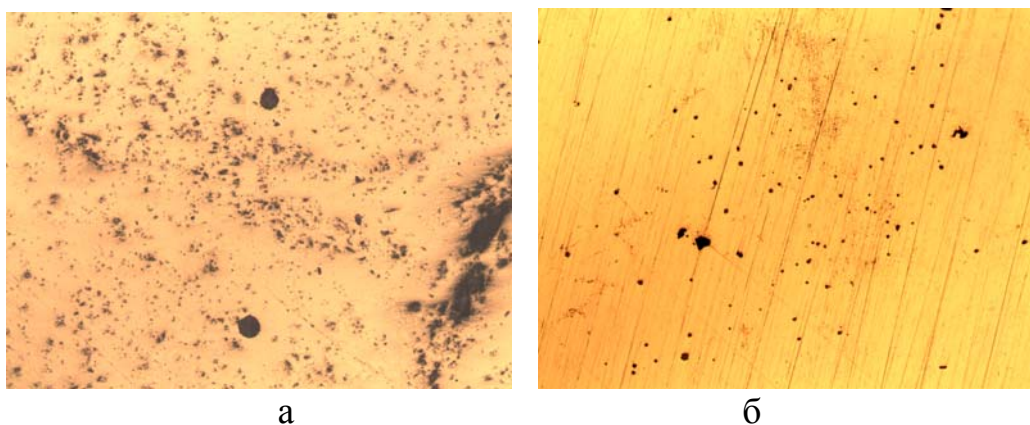
NbAl_3 и Nb_2Al . Микроструктура всех образцов представлена пластинчатой эвтектикой различной дисперсности ($\text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$) и избыточной фазой NbAl_3 , образующей дендриты. Согласно представлениям о диффузионном механизме образования дендритных структур при неравновесной кристаллизации существует взаимосвязь между размерами дендритной ячейки и скоростью охлаждения расплава. По результатам измерений дендритного параметра D и с помощью эмпирической зависимости: $D = A \cdot (v_{\text{охл}})^n$, где n изменяется от 0,4 до 0,5, а постоянная A равна 100, рассчитано изменение скорости охлаждения расплава вдоль оси слитка. Показано, что с увеличением размера дендритной ячейки NbAl_3 от 9,2 до 27,0 мкм скорость охлаждения снижается с 254,0 град/с до 20,0 град/с. При этом относительная скорость кристаллизации (V) эвтектики ($\text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$), снижается в 5,4 раза. Эта величина была оценена по критерию стационарной кристаллизации $\lambda^2 V = \text{const}$ на основе измерений по растровым изображениям микроструктуры различных частей слитка межпластинчатого расстояния λ (мкм). В оксиальной части слитка λ изменяется от 1,9 мкм (низ) до 4,4 мкм (верх). Таким образом, укрупнение дендритов избыточной фазы и уменьшение дисперсности эвтектики происходит в направлении снижения диффузионного переохлаждения расплава.

Методом рентгеноспектрального микроанализа количественно определены элементные составы мелкодисперсной эвтектики ($\text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$) и дендритной структуры, состоящей из избыточной фазы NbAl_3 и расположенного в междендритном пространстве Nb_2Al . Установлено, что во всех рассмотренных образцах имеет место отклонение содержания ниобия от стехиометрического состава структурных составляющих сплава: избыточное содержание ниобия в NbAl_3 и недостаток – в Nb_2Al . В крупных дендритах, кристаллизованных в центральной части слитка, то есть в условиях более низких скоростей охлаждения, состав NbAl_3 в приближении к равновесным условиям, близок к стехиометрии. В мелкодисперсной эвтектике содержание ниобия выше на 2-4%. Дефицит ниобия в Nb_2Al в междендритном пространстве по границе с NbAl_3 составляет 5-6%, а в мелкодисперсной эвтектике возрастает до 10%. Подобные отклонения в составе фаз возникают из-за неравновесной эвтектической

кристаллизации, протекающей в результате переохлаждения расплавов и сопровождающейся образованием дендритных структур, дисперсность которых возрастает пропорционально скорости охлаждения. Таким образом, отклонения в составе фаз $NbAl_3$ и Nb_2Al , возникающие из-за неравновесной эвтектической кристаллизации, не значительны.

В четвертой главе обобщены результаты разработки технологии переработки отходов лигатуры АНК в индукционных печах. В лабораторных условиях проверена термическая и химическая стойкость тиглей, изготовленных из различных огнеупорных материалов. Наилучшую стойкость при переплаве отходов лигатуры АНК при температурах до $1800^{\circ}C$ показали тигли, содержащие в своей основе углерод, а также «набивные» футерованные тигли из корунда и шпинели.

Экспериментально показано, что при переплаве отходов лигатуры АНК на индукционной печи, металл рафинируется от неметаллических включений (рис. 5). Как видно из данных приведенных в таблице 7, химический состав образцов металла, полученного после переплава отходов АНК, отвечает требованиям технических условий на производство лигатуры АНК. Фазовый состав металла представлен только интерметаллидами $NbAl_3$ и Nb_2Al . Тугоплавкие металлические включения рентгенографически не обнаружены.



а - отходы АНК; б - металл, переплавленный под флюсом

Рисунок 5 - Микроструктура сплава АНК при ув.100

Таблица 7 - Состав металла, полученного переплавом отходов АНК

Химический элемент	Содержание , % в металле				
	Требования ТУ для АНК	1	2	3	4
Nb	65-75	74,1	74,1	73,9	75,0
Al	Остальное	24,8	24,8	25,6	24,3
Si	0,1-0,5	0,3	0,5	0,33	0,21
P	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	<0,4	0,37	0,24	0,18	0,25
Cu	<0,2	0,015	<0,01	<0,01	<0,01
Cr	<0,1	0,032	0,036	<0,1	<0,1
Zr	<0,2	0,012	0,017	<0,2	<0,2
Ta	<0,2	0,043	0,055	<0,2	<0,2
Mo	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C	<0,05	0,046	0,036	<0,05	<0,05
S	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
N	<0,06	0,06	0,057	0,041	0,011
O	<0,1	0,017	0,016	0,003	0,0015

В пятой главе изложены результаты промышленных испытаний технологии переработки некондиционной лигатуры (отходов) АНК. В качестве материала тиглей были опробованы графит марки ГМЗ и шликерная корундовая керамика ТА-505, состава, %: 96,3 Al_2O_3 ; 3,2 SiO_2 и набивная корундовая футеровка. Лигатура, полученная при переплаве отходов АНК в графитовом тигле, характеризовалась содержанием углерода выше значений допустимых техническими условиями. Переплав отходов АНК в керамических тиглях марки ТА-505 (США) обеспечивал получение качественной лигатуры, однако тигли имели низкую термостойкость, что не позволило рекомендовать их применение в промышленных условиях. При дальнейших испытаниях использовали набивную корундовую футеровку, в состав которой было введено 20% шлака от внепечной алюминотермической выплавки лигатуры АНК и 10% периклаза.

Результаты изучения химического и фазового составов, металлографического исследования слитков лигатуры, выплавленных из отходов АНК на вакуум-индукционной установке ОКБ-880, оснащенной «набивным корундовым тиглем, показали, что их качество соответствовало требованиям технических условий (табл.8).

Таблица 8 - Химический состав лигатурных сплавов, полученных дуплекс-плавкой отходов АНК

Номер слитка	Содержание, % масс.			
	Al	Nb	Si	C
1	29,8	69,8	0,21	0,037
2	28,6	70,4	0,23	0,14
3	29,0	70,4	0,26	0,077
4	29,4	69,9	0,25	0,077
5	28,8	70,6	0,23	0,15
6	28,5	70,9	0,2	0,022
7	28,5	70,8	0,2	0,045
8	28,8	70,5	0,22	0,035
9	25,7	73,7	0,18	0,024
10	27,7	71,7	0,2	0,012
11	28,0	71,2	0,19	0,024
12	29,8	69,5	0,19	0,026
13	29,8	70,4	0,19	0,021
14	28,8	70,6	0,21	0,017
15	29,0	70,4	0,21	0,016

При этом термическая и химическая стойкость набивной корундовой футеровки обеспечивали безремонтную работу установки в течении времени, приемлемого для промышленной практики. Оптическим и микрорентгеноспектральным методами изучили состояние набивной футеровки после её эксплуатации и выявили, что проникновение расплава металла в глубь футеровки происходит главным образом в местах обогащенных силикатной связкой (Na_2SiO_3), и (или)

посредством её разрушения расплавом металла. Экспериментально показано, что расплав лигатуры АНК проникает в футеровку на глубину не более 2-3 мм.

В результате проведенных промышленных испытаний показано, что одним из рациональных путей решения проблемы качества лигатуры АНК может стать применение дуплекс-процесса, причем рассматривать его следует с точки зрения возможности выведения из шихты выплавки лигатуры «оборотных» материалов (отходов), образующихся при зачистке слитков АНК и их автономную переработку с получением кондиционной продукции.

Расширение областей и рост объемов применения титановых сплавов, легированных ниобием, определяет актуальность проблемы производства качественной лигатуры Al-Nb-Si. Особенности существующей технологии внепечной выплавки этой лигатуры, такие как скоротечность, введение в шихту «оборотных» материалов, быстрая кристаллизация сплава не позволяют гарантировать выпуск кондиционной продукции. Образующееся при зачистке слитков лигатуры большое количество отходов, снижает показатели извлечения ниобия.

В целях разработки новой технологии производства лигатуры Al-Nb-Si выполнены теоретические и экспериментальные исследования, обосновывающие выплавку лигатуры дуплекс-процессом, проведены лабораторные и промышленные испытания, итогом которых стали следующие основные выводы:

1. Применяемый на практике режим охлаждения расплава не следует причислять к факторам снижения качества лигатур, поскольку скорость охлаждения влияет только на дисперсность структуры и не создает условий для кристаллизации тугоплавких фаз.

2. Замена части алюминия на металлический кальций при внепечной выплавке лигатуры АНК улучшает тепловой баланс процесса и не вносит изменений в фазовый и химический составы лигатуры. Замещение до 10 % алюминия на металлический кальций в виде стружки или гранул

рекомендовано для использования при серийном производстве лигатур Al-Nb-Si.

3. В процессе взаимодействия алюминидов ниобия $NbAl_3$ и Nb_2Al с пентаоксидом ниобия существует высокая вероятность образования тугоплавких продуктов - алюминида ниобия Nb_3Al и элементного ниобия, причем количество металлического ниобия в лигатуре возрастает с ростом отношения $NbAl_3(Nb_2Al)/Nb_2O_5$, то есть доли металлоотходов в шихте. Следовательно, первопричиной появления тугоплавких включений следует считать введение в шихту выплавки лигатуры Al-Nb-Si «оборотных» материалов, содержащих отходы зачистки и дробления слитков.

4. Согласно результатам термодинамического и «горячего» моделирования дуплекс-процесса, при индукционном переплаве отходов лигатуры АНК приемлемой химической и термической стойкостью (до 1800°C) обладают корунд и шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. Переплав отходов лигатуры АНК на индукционной печи в «набивных» керамических тиглях, позволяет рафинировать металл от неметаллических включений и улучшить его качество за счет повышения равномерности химического и фазового состава.

5. Технология переплава отходов лигатуры АНК в индукционных тигельных печах изучена в лабораторном и испытана в промышленном масштабе. В результате проведенных исследований и испытаний установлено, что по химическому и фазовому составу слитки лигатуры, выплавленные из отходов АНК на вакуум-индукционной печи, тигель которой изготовлен из корунда «набивным» способом, соответствуют требованиям ТУ-48-3-4-371. При этом термическая и химическая стойкость «набивной» корундовой футеровки обеспечивает устойчивую, безремонтную работу установки в течение приемлемого для промышленной практики времени. В результате проведенных исследований разработан дуплекс-процесс, включающий внепечную алюино-кальцийтермическую выплавку лигатуры АНК из шихт, не содержащих

отходов, и автономный вакуум-индукционный их переплав с получением при этом кондиционной продукции.

6. Положительные результаты испытаний и заключение потребителя лигатур ОАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА» о качестве продукции позволили рекомендовать для применения на ОАО «Уралредмет» технологию, предусматривающую внепечную выплавку лигатуры из шихты, не содержащей «оборотные» материалы, и автономный вакуум-индукционный переплав отходов, образующихся при зачистке и дроблении слитков лигатуры АНК.

Основное содержание диссертации опубликовано в журналах, входящих в Перечень ВАК:

1. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Ченцов В.П., Паздников И.П., Паньков И.А., Бакланов М.Н. Фазовый состав и температуры плавления алюминотермических лигатур редких тугоплавких металлов // Расплавы. 2009. №3. С. 29-35.
2. Паньков И. А., Чумарев В. М., Марьевич В. П., Сельменских Н. И., Удоева Л. Ю., Ларионов А. В. Изучение причин образования тугоплавких фаз при выплавке лигатуры Al-Nb-Si // Металлы. 2010. №1. С. 3-6.

и в других журналах:

3. Лузгин В. И., Петров А. Ю., Якушев К. В., Набойченко С. С., Рылов А. Н., Паздников И. П., Куликов В. Л., Паньков И. А. Вакуумная индукционная печь для переплава лигатур, в двухчастотных электромагнитных полях, используемых при легировании титановых сплавов // Сборник докладов 7-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», Харьков, 2006, С. 64-66.
4. Паньков И. А., Рылов А. Н., Паздников И. П., Лузгин В. И., Якушев К. В., Чумарев В. М. Переработка отходов лигатур в вакуумных индукционных печах // Сборник докладов 9-го Международного научно-технического

конгресса термистов и металловедов «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», Харьков, 2008 г, С. 246-249.

5. Паньков И. А. Применение индукционных печей для переплава лигатур // Труды научно-практической конференции молодых специалистов, Верхняя Пышма, 2008, С. 3-8.

6. Selmenskich N., Udоеva L., Chumarev V., Pankov I. Microstructure and Phase Composition of Nb – Al Alloys, Crystallized under Nonequilibrium Conditions // Abstract book of 4-th International conference on Diffusion in solids and liquids. Barcelona, 2008. P. 120.

7. Удоева Л.Ю., Паньков И.А., Сельменских Н.И., Чумарев В.М. Формирование структуры сплавов Nb – Al в условиях неравновесной кристаллизации // Упорядочение в минералах и сплавах. Доклад XI Международного симпозиума. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2008. Т.2. С. 210-212.